

Produção de Hidrogênio a Partir do Ácido Fórmico Utilizando Eletrodos de Platina, Cobre e Latão¹

Bianca Vanjura Dias², Ana Paula Camargo Matheus³, André Lazarin Gallina⁴, Paulo Rogério Pinto Rodrigues⁵

¹ Aceito para publicação no 3/e Trimestre de 2014

² Mestranda em Bioenergia na Universidade Estadual do Centro Oeste do Paraná, biavanjura@yahoo.com.br

³ Acadêmica em Química na Universidade Estadual do Centro Oeste do Paraná, aninhacamargo.matheus@gmail.com

⁴ Professor no Departamento de Química na Universidade Federal da Fronteira Sul, adregallina@gmail.com

⁵ Professor no Departamento de Química na Universidade Estadual do Centro Oeste do Paraná, prprodrigues@gmail.com

Resumo

A preocupação mundial com a emissão de dióxido de carbono à atmosfera terrestre tem levado a exigências ambientais mais severas, e provocado o aumento de estudos de geração de energias renováveis e menos poluentes, como por exemplo, o gás hidrogênio. Este trabalho tem como objetivo estudar a produção do gás hidrogênio via eletrólise da solução aquosa de ácido fórmico 3 mol L⁻¹, utilizando como eletrodos a platina, latão e cobre. As técnicas empregadas neste trabalho foram potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica catódica e microscopia óptica. Os resultados obtidos mostram que os corpos de prova de latão lixados com lixas de SiC #320 apresentaram os maiores valores de densidade de corrente catódica, consequentemente maior produção de gás hidrogênio.

PALAVRAS-CHAVE: energia; platina; renovável.

HYDROGEN' PRODUCTION FROM THE FORMIC ACID USING ELECTRODES PLATINUM, COPPER AND BRASS.

Abstract

The global concern with the emission of carbon dioxide to the Earth's atmosphere has led to more severe environmental requirements, and caused an increase in studies of generation of renewable energy and environmentally friendly, such as hydrogen gas. This objective of this paper is to study the production of hydrogen gas via electrolysis of aqueous formic acid 3 mol L^{-1} , employing as electrodes platinum, brass and copper. The techniques employed in this work were open circuit potential, potentiodynamic cathodic polarization and optical microscopy. The results obtained show that the specimens brass polished with SiC paper # 320 presented the highest values of cathode current density consequently increased production of hydrogen gas.

KEYWORDS: energy; platinum; renewable.

1. Introdução

O fornecimento de energia mundial é preferencialmente baseado em fontes não renováveis oriundas do petróleo. As queimas de combustíveis fósseis e de derivados de biomassa possuem como consequência o aumento da emissão de dióxido de carbono à atmosfera, e aliado a crescente ameaça de aquecimento global e da degradação ambiental, incentivam as políticas de estudo do emprego de energias renováveis (PEREIRA JUNIOR, 2011; SALIM, 2014).

A energia renovável oferece uma gama de opções para atender a crescentes demanda de energia. O Brasil se destaca entre muitos países por apresentar uma matriz energética de 42,4% renovável, comparada à média mundial de 13,0 %. Isto ocorre devido ao seu vasto território, sua variedade de climas e sua biodiversidade (BRASIL, 2013; PEREIRA JUNIOR, 2011). Entretanto o Brasil ainda apresenta dependência em relação às energias não

renováveis, este fato associado ao alto preço dos combustíveis fósseis tem determinado o incentivo do governo a buscar por alternativas energéticas, como: biodiesel, etanol, biogás, células fotovoltaicas e células combustíveis.

As células à combustíveis vêm sendo considerada uma fonte alternativa de energia promissora para o futuro. Esta tecnologia consiste de um dispositivo que produz corrente contínua pela a reação redox de um combustível gasoso (GALLINA, 2014). Apresenta como vantagens, baixas emissões de gases causadores do efeito estufa, operação silenciosa, elevada eficiência, e aplicabilidade com um vasto número de combustíveis, como, por exemplo, o gás hidrogênio (SHAMIM, 2014; GALLINA, 2014).

O gás hidrogênio empregado nestas células a combustível, desde que produzido a partir de fontes renováveis é considerado um reagente sustentável para o fornecimento de energia. Ele pode ser obtido várias matérias primas, tornando-se um combustível universal. Recentemente, muitos países tem incentivado o desenvolvimento de novas tecnologias a base de hidrogênio. Tanto o Brasil, como os Estados Unidos desenvolveram documentos com os gargalos tecnológicos do hidrogênio, propondo metas para o desenvolvimento da infraestrutura e tecnologia de armazenamento (MEDEIROS, 2010; GALLINA, 2011; HOLLADAY, 2009).

Estudos indicam que a biomassa vai desempenhar um papel fundamental no sentido de satisfazer as necessidades energéticas futuras da humanidade, de uma forma sustentável (FILHO, 2004). O Brasil é um dos grandes exploradores dos resíduos da biomassa. A indústria da cana mantém o maior sistema de energia comercial da biomassa no mundo, devido a produção de etanol e do uso parcial do bagaço quando para a produção de eletricidade (ESPARTA, et al., 2004). Existem inúmeras outras tecnologias para a conversão energética da biomassa, tais como: gaseificação, recuperação de energia de resíduos sólidos urbanos e biocombustíveis (GOLDEMBERG, 2009).

Um dos biocombustíveis derivado da biomassa é o bio-óleo, que pode ser obtido pela sua pirólise e como consequência torna-se matéria prima para o ácido fórmico. O ácido fórmico possui um grande potencial para produção de hidrogênio para células combustíveis, pois oferece alta densidade de energia, não é tóxico e pode ser manuseado com segurança em soluções aquosas (TEDSREE et al., 2011).

Soluções de ácido fórmico podem ser utilizadas para a produção de gás hidrogênio eletroquimicamente empregando eletrodos metálicos sólidos, a energia empregada é

relativamente baixa quando comparada a eletrólise da água, ou seja, uma interessante economia, tanto financeira quanto ambiental. (GUO et al., 2011; JUNHUA e KUCERNAK, 2002).

Na literatura existem diversos estudos sobre a reação de desprendimento de hidrogênio com diferentes eletrodos (GUO, 2011; MEDEIROS, 2010). Dentre estes, utilizam-se normalmente eletrodos modificados com elementos nobres, ou até mesmo a platina diretamente. Desta maneira, são pouco os estudos que utilizam ligas de cobre comerciais para produção de hidrogênio em ácido fórmico.

2. Materiais e métodos

2.1 Eletrodos de trabalho

Os eletrodos utilizados foram latão, cobre e platina, com diferentes tratamento de superfícies (TS), empregando lixas de SiC #320, #600 e #1200, pasta diamante de 9 μ a 1 μ .

2.2 Célula eletroquímica

É de vidro com capacidade de aproximadamente 30 mL (Figura 1), acoplado a um capilar de Luggin. Esta célula é constituída de três eletrodos: trabalho (corpos de prova de cobre, latão e platina), com área média de 3,16 cm², referência de Ag(s)/AgCl(s) e auxiliar de Platina.

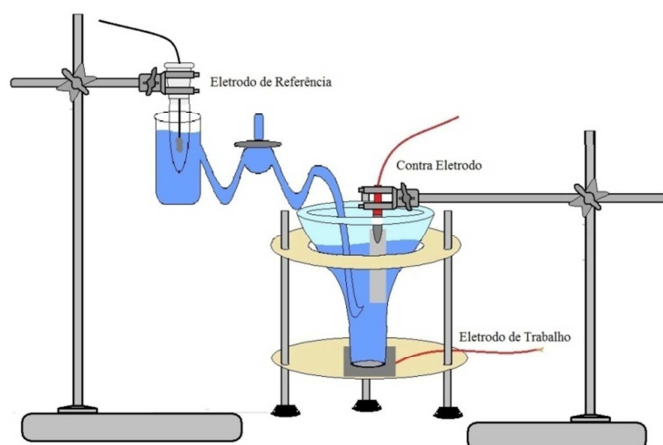


Figura 1 - Desenho esquemático da célula eletroquímica empregada (GALLINA, 2014).

2.3 Solução Empregada

O eletrólito estudado foi ácido fórmico 3 mol L^{-1} , preparado com água deionizada e reagentes de pureza analítica (p.a.).

2.4 Técnicas empregadas

Foram empregadas as técnicas de polarização potenciodinâmica catódica (PPC), medidas de potencial de circuito aberto (E_{CA}) e microscopia óptica. Utilizou-se um potenciostato AUTOLAB, modelo PGSTAT302N e um microscópio óptico Olympus modelo BX41M. Os ensaios de PPC foram feitos em uma faixa de potencial desde o potencial de corrosão (E_{corr}) até $\eta = -1,5 \text{ V} / \text{Ag(s)/AgCl(s)}$. A velocidade de varredura das curvas de polarização foi de (v.v.) de 1 mV s^{-1} .

Na PPC, o resultado é obtido em densidade de corrente, que é proporcional a produção de gás hidrogênio (GALLINA, 2014).

3. Resultados e discussão

Na figura 2 é apresentado o comportamento do potencial de circuito aberto para os corpos de prova latão, cobre e platina em meio de $\text{HCOOH } 3 \text{ mol/L}^{-1}$, empregando a lixa de SiC #320.

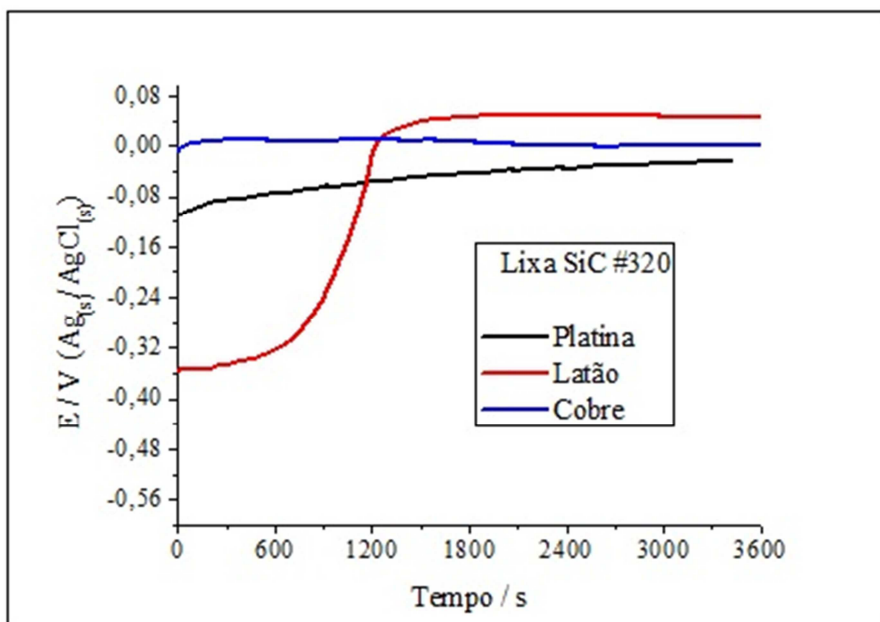


Figura 2 – Curvas de E_{CA} para o latão, cobre e platina em meio de HCOOH 3 mol/ L, empregando a lixa de SiC #320.

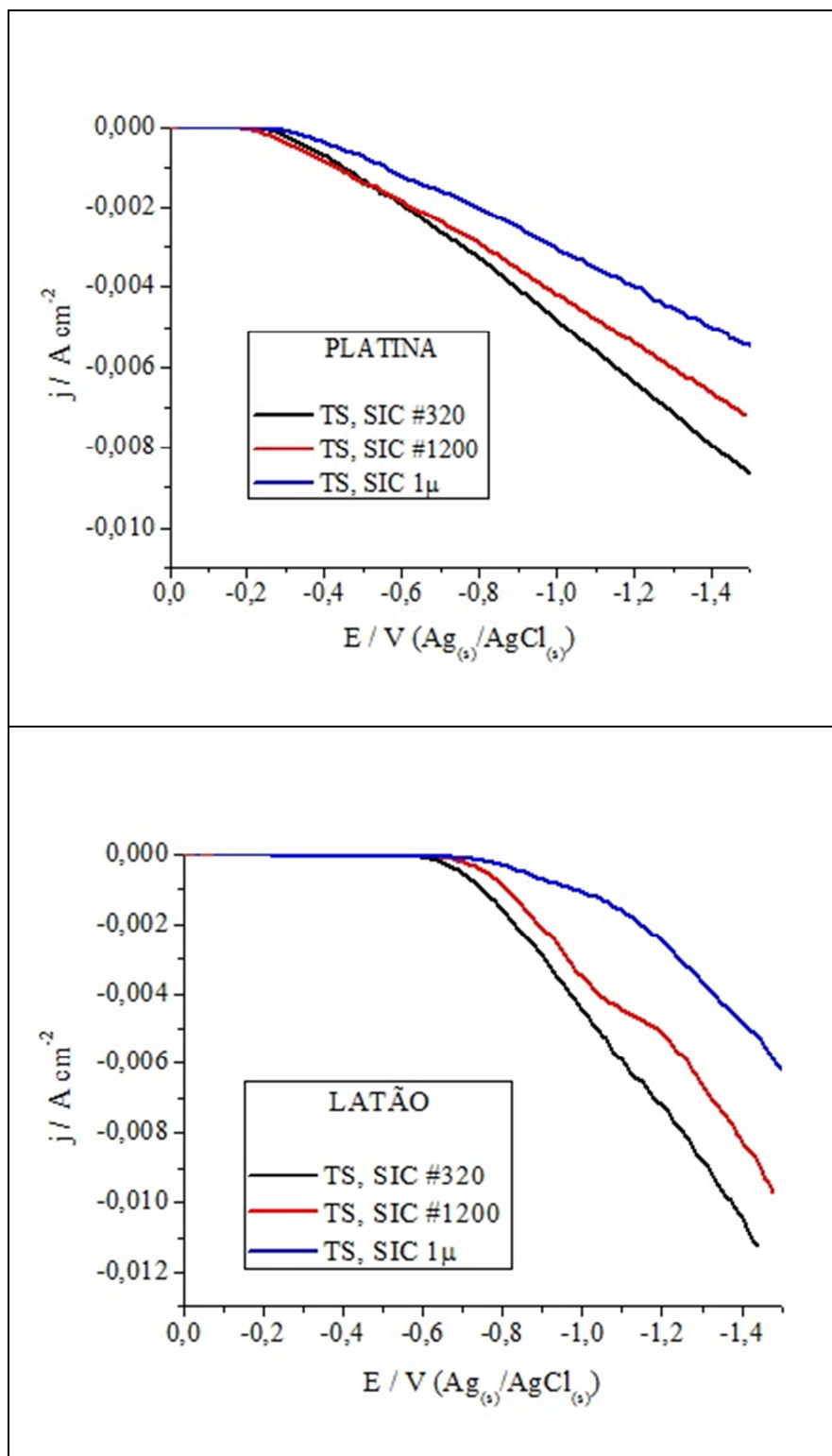
Nota-se na figura 2, que para todos os metais, os potenciais deslocam-se de valores mais negativos para valores positivos, tendendo a superfícies mais anódicas. Na tabela 1, encontram-se os valores dos E_{CA} .

Tabela 1 - Valores de ECA para a platina, latão, cobre em meio de HCOOH 3 mol/L

Metal	E_{CA} (V vs. $\text{Ag(s)}/\text{AgCl(s)}$)
Platina	$0,024 \pm 0,003$
Latão	$0,046 \pm 0,019$
Cobre	$0,0013 \pm 0,005$

Comparando os valores de ECA para os três metais, apresentados na tabela 1, observa-se que a platina estabiliza em valores mais negativos, seguida do eletrodo de cobre. Quanto mais negativos for o potencial de estabilização maior será menor será a energia aplicada para que ocorra a evolução de hidrogênio. O latão apresentou valores mais positivos de estabilização em relação aos demais eletrodos e requer mais energia para que a reação de desprendimento de hidrogênio se inicie.

Na figura 3, são apresentadas as curvas de polarização catódicas dos eletrodos latão, cobre e platina, em ácido fórmico 3 mol L⁻¹, com diferentes tratamentos de superfície, polimentos de 1μ, #1200 e #320



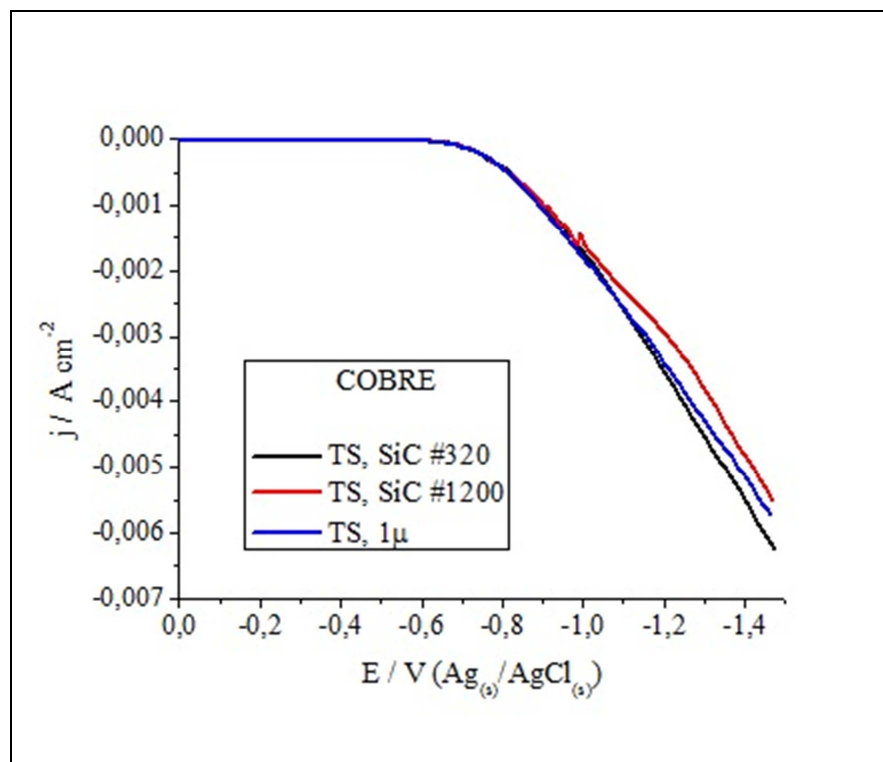
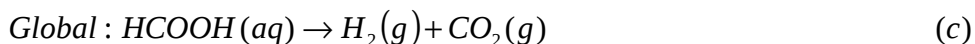
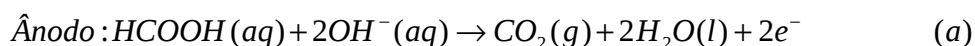


Figura 3 - Curvas de PPC, para os eletrodos de latão, cobre e platina polidos até pasta de diamante de 1μ , lixas de carbetto de silício de #1200 e #320, em $\text{HCOOH } 3 \text{ mol L}^{-1}$.

Na figura 3, nota-se que todos os eletrodos testados produziram hidrogênio na faixa de potencial avaliado, pois na polarização catódica os valores de densidade de corrente são diretamente proporcionais a quantidade de hidrogênio produzido. De acordo com Guo (2011) e Gallina (2009), durante a eletrólise de soluções aquosas de ácido fórmico as reações de oxidação e redução, sobre eletrodos podem ser representadas pelas equações 1a até 1c.

Equação 1 – Reação de oxidação (a), redução (b) e global (c) para a eletrólise da água em ácido fórmico.

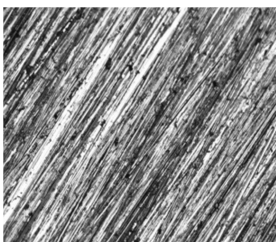
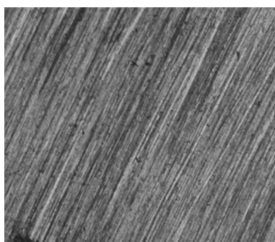
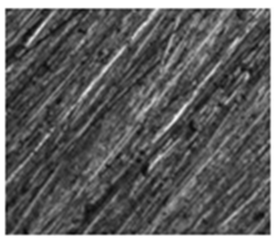
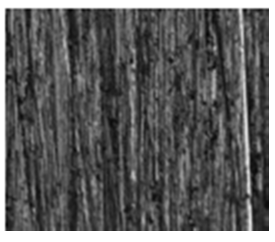
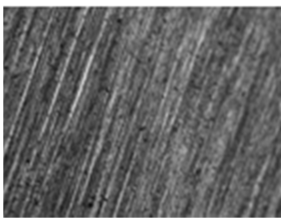
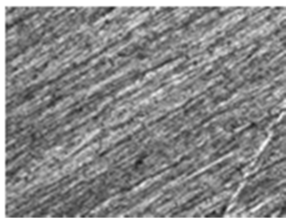
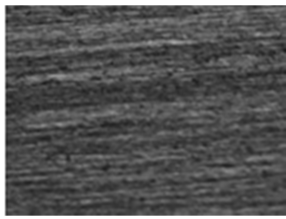
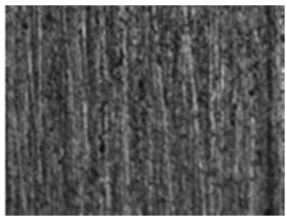


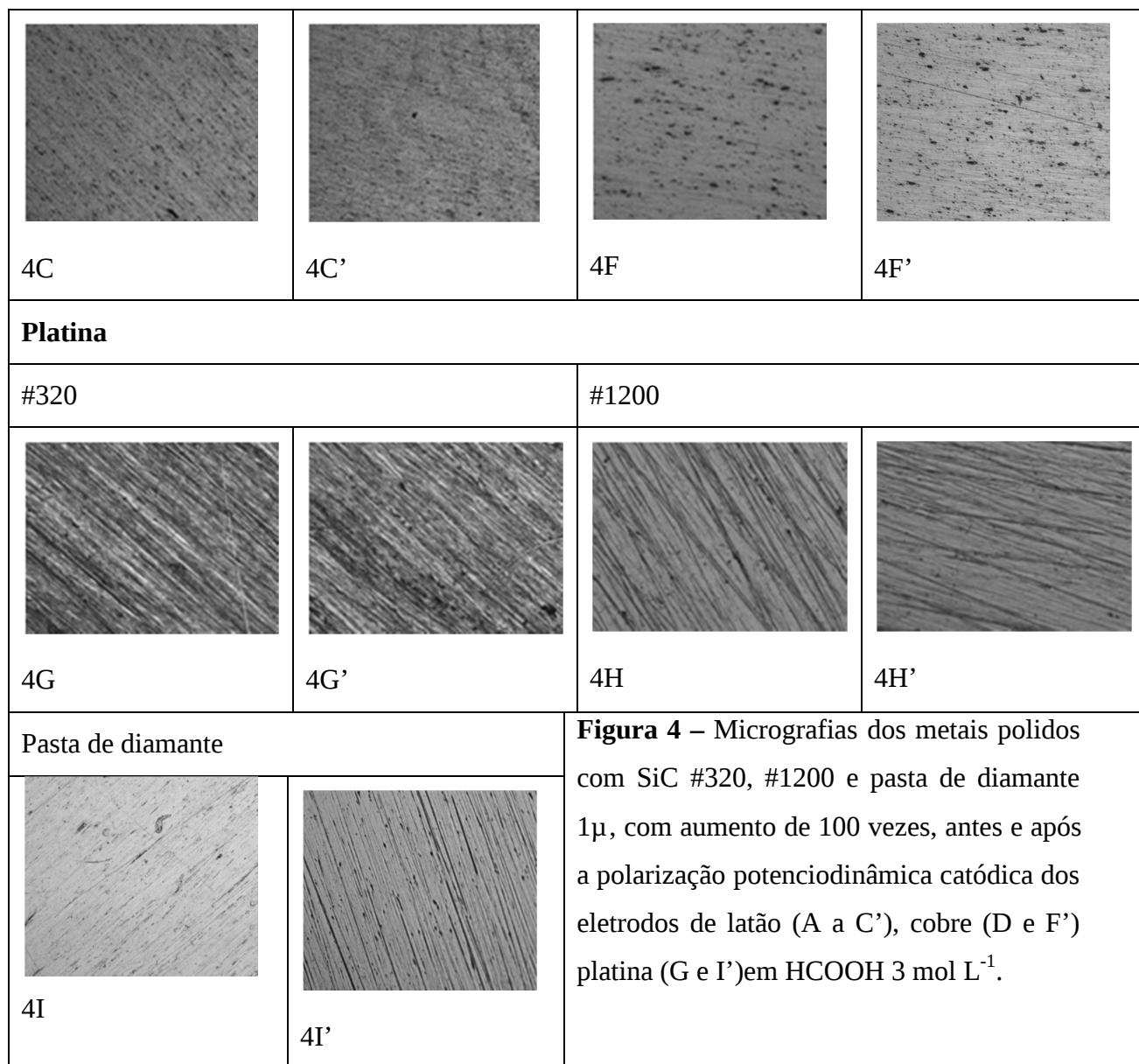
Desta maneira a reação de desprendimento do hidrogênio para a platina se inicia em $\square \geq \square \square \square \square \square \square \text{V}$, o latão em $\square \geq \square \square \square \square \square \square \text{V}$, e o cobre em $\square \geq \square \square \square \square \square \square \text{V}$ vs. $\text{Ag}(\text{s})/\text{AgCl}(\text{s})$.

Portanto, a platina necessita de menor energia para que a reação se inicie, seguido do latão e cobre.

Na literatura encontra-se estudos que afirmam que com o aumento da rugosidade do substrato, ocorre o favorecimento da etapa lenta do processo de produção de $H_2(g)$ que é a dessorção deste na superfície metálica (GALLINA, 2014; Holzle, 2005; RODRIGUES, 1997). Este comportamento foi observado para todos os resultados estudados, pois os corpos de prova polidos com SiC #320 apresentaram os maiores valores de j_{H_2} , indicando uma produção maior de gás hidrogênio. O eletrodo de latão apresentou (j_{H_2}) elevadas, superiores a da platina.

Na figura 4, são apresentadas as MO para os corpos de provas dos metais, com polimento de pasta de diamante 1μ , lixas de carbeto de silício (SiC) de #1200 e #320, antes e após a PPC em ácido fórmico 3 mol L^{-1} .

Latão		Cobre	
ANTES DA PPC	DEPOIS DA PPC	ANTES DA PPC	DEPOIS DA PPC
#320		#320	
			
4A	4A'	4D	4D'
#1200		#1200	
			
4B	4B'	4E	4E'
Pasta de Diamante		Pasta de Diamante	



Nota-se na figura 4 (A a I'), que não houve uma corrosão acentuada dos metais, o que sugeri o emprego destes (latão e cobre) na geração de hidrogênio de forma econômica, em comparação a platina.

4. Conclusão

- O tratamento de superfície adequado para se aumentar a eficiência do desprendimento de hidrogênio em ácido fórmico 3 mol L⁻¹, é o polimento com lixa de carbeto de silício #320;

- Não há corrosão acentuada dos metais (cobre, latão e platina), podendo ser empregados para a geração de gás hidrogênio.

5. Agradecimentos

Fundação Araucária, CAPES, CNPq

6. Referências Bibliográficas

BRASIL, Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional 2013, Rio de Janeiro, 2013.

ESPARTA, A.; LUCON, O.; UHLIG, A. Energia Renovável no Brasil. In: ANAIS DO X CONGRESSO BRASILEIRO DE ENERGIA, 4, Rio de Janeiro, 2004.

FILHO, P. A.; BADR, O. Biomass resources for energy in North-Eastern Brazil. *Applied Energy*, v.77, p. 51-67, 2004.

GALLINA, A. L. *Produção de gás hidrogênio utilizando glicerina e eletrodos metálicos de baixo custo*. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Estadual do Centro Oeste, Guarapuava, 2011.

GALLINA, A.L.; DIAS, B.V.; RODRIGUES, P.R.P. Aplicação de aços inoxidáveis na geração de hidrogênio como combustível. *Rev.Virtual Química*. v. 6, p. 224-234, 2014.

GOLDEMBERG, J. Biomassa e Energia, *Química nova*, v. 32, n. 3, p. 582-587, 2009.

GUO, W.L., LI, L., LI, L.L., TIAN, S., LIU, S.L., WU, Y.P. Hydrogen production via electrolysis of aqueous formic acid solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 9415-9419, 2011.

JUNHUA J.; KUCERNAK, A. Nanostructured platinum as an electrocatalyst for the electrooxidation of formic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 520, p. 64-70, 2002.

HOLLADAY, J. D.; HU, J.; KING, D. L.; WANG, Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, v. 139, p. 244-260, 2009.

HOLZLE, L. R. B. *Comportamento eletroquímico do alumínio em misturas etilenoglicol-água. Efeito da adição de agentes quelantes*. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2005.

MEDEIROS, E. F., Hidrogênio energético no Brasil: subsídios para políticas de competitividade 2010-2025. Centro de Gestão e Estudos Energéticos (CGEE), Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação, CGEE: Brasília, 2010.

PEREIRA JUNIOR, A. O.; PEREIRA, A. S.; LA ROVERE, E. L.; BARATA, M. M. L.; VILLAR, S. C.; PIRES, S. H. Strategies to promote renewable energy in Brazil, *Science Direct*, v.15, p.681-688, 2011.

RODRIGUES, P. R. P. *O benzotriazol como inibidor de corrosão para ferro e ligas ferrosas em meios de ácido sulfúrico*. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Química. Universidade de São Paulo. São Paulo, 1997.

SALIM, R. A.; SHAFIEI, S. Non-renewable energy consumption and CO₂ emissions in OECD countries: A comparative analysis. *Energy Police*, v.66, p.547 – 556, 2014.

TEDSREE, K.; LI, T.; JONES, S.; CHAN, C.W.A.; YU, K. M.K.; BAGOT, P.A.J.; MARQUIS, E.A.; SMITH, G.D.W.; TSANG, S. C.E. Hydrogen production from formic acid decomposition at room temperature using a Ag–Pd core–shell nanocatalyst. *Nature Nanotechnology*, v. 6, p. 302 – 307, 2011.

